

РАСЧЕТ РЕАКТОРА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА ПО СУЛЬФИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2017 г. **О.Г. Передерий, С.С. Набойченко**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 28.09.16 г., доработана 10.11.16 г., подписана в печать 14.11.16 г.

Накопление мышьяка в твердых, жидких и газообразных отходах металлургического производства является острой проблемой. Осаждение мышьяка гидросульфидом натрия – эффективный и быстрый метод удаления мышьяка из растворов. Предложена методика расчета реактора для извлечения As(III) по сульфидной технологии из промывных растворов мокрой очистки газов серноокислого производства. Учтены оптимальные параметры для удаления мышьяка из растворов: удельный расход сульфидной серы на 1 кг мышьяка, концентрация ионов As(III) в растворе, скорость дозировки гидросульфида натрия в раствор, гидродинамический режим работы реактора. Полученные результаты полезны для проектирования опытно-промышленных реакторов в цикле очистки растворов от мышьяка.

Ключевые слова: мышьяк, трисульфид мышьяка, гидросульфид натрия, расчет реактора.

Передерий О.Г. – канд. техн. наук, проф. E-mail: oleg.perederiy@gmail.com.

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-4893. E-mail: mtcm@urfu.ru.

Для цитирования: Передерий О.Г., Набойченко С.С. Расчет реактора для извлечения трехвалентного мышьяка по сульфидной технологии // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 31–36.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-31-36.

Perederii O.G., Naboichenko S.S.

Reactor design for extraction of trivalent arsenic by sulfide technology

The accumulation of arsenic in solid, liquid and gaseous waste of metallurgical production is an acute problem. Deposition of arsenic by sodium hydrosulfide is an effective and fast method of arsenic removal from solutions. The paper proposes a reactor design procedure for extraction of As (III) using the sulfide technology from washing solutions for wet gas scrubbing in sulfuric acid production. The paper takes into consideration the optimum parameters for removal of arsenic from solutions: the specific consumption of sulfide sulfur per 1 kg of arsenic, the concentration of As (III) ions in the solution, the rate of sodium hydrosulfide feeding into the solution, and the hydrodynamic regime of the reactor. The obtained results are useful for design of experimental-industrial reactors used in dearsenication of solutions.

Keywords: arsenic, arsenic trisulfide, sodium hydrosulfide, reactor design.

Perederii O.G. – Cand. Sci. (Tech.), prof. E-mail: oleg.perederiy@gmail.com.

Naboichenko S.S. – Dr. Sci. (Tech.), prof., corresp. member of Russian Academy of Science, head of the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: mtcm@urfu.ru.

Citation: Perederii O.G., Naboichenko S.S. Raschet reaktora dlya izvlecheniya trekhvalentnogo mysh'yaka po sul'fidnoi tekhnologii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 31–36. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-31-36.

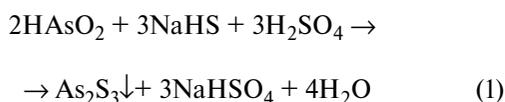
Введение

Сульфидная технология извлечения мышьяка (III) из промывных растворов мокрой очистки газов впервые была внедрена на Алавердском ГМК (Армения) в 1987 г. В 1995–96 гг. ее начали использовать на Среднеуральском медеплавильном заводе (г. Ревда), а в 2006–2008 гг. — на Медногорском медно-серном комбинате. Ожидается внедрение этой технологии в ОАО «Святогор» (г. Красноуральск).

Извлечение мышьяка из серноокислых промывных растворов осуществляют путем осаждения его в виде твердой фазы трисульфида мышьяка при подаче в раствор сульфидсодержащего реагента, в качестве которого, как правило, применяют гидросульфид натрия [1].

Отличительной особенностью внедренной сульфидной технологии является то, что образова-

ние трисульфида мышьяка [2—7] происходит путем прямого взаимодействия ионов мышьяка (III) с гидросульфидом натрия:



без конкурирующей реакции образования сероводорода по реакции



Этого достигают, обеспечивая pH в интервале от $-0,5$ до $+0,5$, поддерживая определенную скорость дозировки сульфидсодержащего реагента и вводя его у дна реактора под перемешивающим устройством. Дозировку сульфидсодержащего реагента осуществляют до строго определенной остаточной концентрации As(III) в растворе, контролируя гидродинамический режим работы реактора по числу Рейнольдса. По данным лабораторных исследований и результатам промышленной практики подтверждено, что при предложенной схеме подачи сульфидсодержащего реагента со скоростью не более $1,5$ кг сульфидной серы в 1 ч на $1,0$ кг мышьяка до остаточной концентрации мышьяка в растворе ~ 30 мг/дм³ и гидродинамическом режиме в реакторе (Re в пределах 600—6000) реакция образования сероводорода не протекает [3].

В бессероводородном варианте осаждения ионов As(III) на показатели процесса оказывает влияние большое число переменных факторов, что осложняет управление операций. Нами предложен контроль брутто-процесса по изменению окислительно-восстановительного потенциала во время дозировки сульфидсодержащего реагента [3].

Установлено, что реакция образования трисульфида мышьяка смешением двух растворов относится к химическим реакциям быстрого типа (протекает мгновенно). Реакция образования сероводорода, лимитируемая скоростью формирования развитой поверхности из пузырьков газа в объеме раствора, входит в число реакций, протекающих в кинетической области. Поэтому правильный выбор размеров реактора и мешалки, а также их соотношения для создания оптимального гидродинамического режима протекания химических реакций является залогом осуществления бессероводородного процесса осаждения ионов мышьяка (III).

Нами предлагается методика расчета реактора, основанная на теории подобия, обеспечивающая

моделирование и подбор гидродинамических условий в реакторах различных геометрических размеров.

Методика расчета

В работе [8] приведены значения соотношений геометрических размеров реакторов и мешалок, использование которых позволяет провести приближенный расчет массообмена в зоне мешалки и скоростей движения раствора.

Расчет реактора заключается в увязывании его геометрических размеров и перемешивающего устройства, основанном на теории подобия. Соблюдение критериев теории подобия позволяет моделировать гидродинамические условия в реакторах различных геометрических размеров и подбирать требуемый для исследуемого химического процесса гидродинамический режим.

Закон подобия дает возможность проводить моделирование гидродинамических систем, т.е. изучать гидродинамические характеристики потока в удобных экспериментальных условиях [9, 10].

В качестве универсального параметра оценки гидродинамического режима работы реактора использован критерий Рейнольдса [8]:

$$\text{Re} = nd^2\rho/\mu, \quad (3)$$

где n — число оборотов мешалки, с⁻¹; d — диаметр мешалки, м; ρ — плотность раствора, кг/м³; μ — динамическая вязкость раствора, Н·с/м².

Расчеты перемешивания механическими и пропеллерными мешалками представлены в работах [11—13].

Окружная скорость мешалки (ω , м/с) зависит от числа ее оборотов и радиуса:

$$\omega = 2\pi n. \quad (4)$$

В работах [8, 14] приведены значения соотношений геометрических размеров реакторов и мешалок, применение которых позволяет провести приближенный расчет массообмена в зоне мешалки и скоростей движения раствора.

Основные геометрические размеры реактора и лопастной мешалки, а также их соотношения для различных конструкций мешалок приведены на рис. 1, 2 и в таблице.

Наиболее широкое применение в промышленности нашли двухлопастные мешалки с лопастями, наклоненными вниз под углом 45°. Объем жидкости, перемещаемой за один оборот лопастями

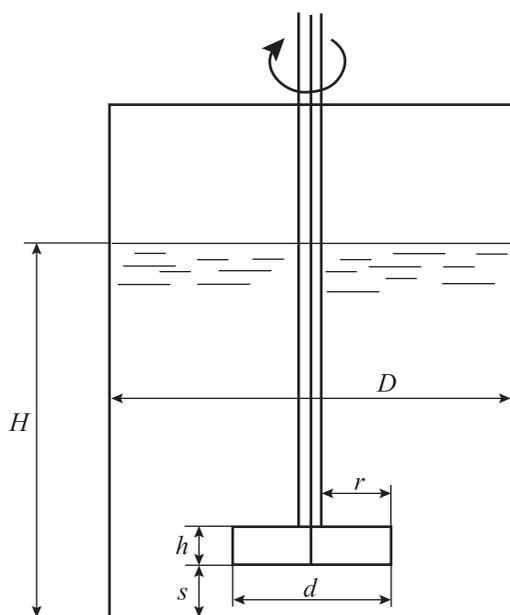


Рис. 1. Обозначения геометрических размеров реактора и мешалки

H – высота слоя жидкости в реакторе, м; D – диаметр реактора, м; d, r – соответственно диаметр и радиус лопастей мешалки, м; s – расстояние между лопастями мешалки и дном реактора, м; h – высота лопастей мешалки, м

такой мешалки, равен объему цилиндра, описываемого лопастями диаметром d и проекцией движущихся лопастей на плоскость, перпендикулярную к направлению скорости движения, высотой f :

$$f = h \cos 45^\circ. \quad (5)$$

Площадь основания цилиндра, описываемого мешалкой, равна

$$F = \pi r^2 \text{ [м}^2\text{]}. \quad (6)$$

Объем жидкости в цилиндре составляет

$$V_{\text{ц}} = \pi r^2 h \cos 45^\circ. \quad (7)$$

Поскольку за один оборот две лопасти мешалки

Соотношения геометрических размеров реактора и лопастных мешалок различных типов

Номер мешалки на рис. 2	Лопасты мешалки	Угол наклона, град	H/d	D/d	s/d
Двухлопастная мешалка					
1	Вертикальные	0	2	2	0,36
2	Вертикальные	0	3	3	0,33
3	Наклонные вниз	45	3	3	0,33
Четырехлопастная мешалка					
4	Вертикальные		3	3	0,33
5	Наклонные вверх	45	3	3	0,33
	Наклонные вниз	45	3	3	0,33
6	Наклонные вверх	60	3	3	0,5

дважды перемещают объем жидкости в описываемом цилиндре, то общий объем перемещенной жидкости равен

$$\Sigma V = 2V_{\text{ц}} = 2\pi r^2 h \cos 45^\circ. \quad (8)$$

Подставляя значения π и $\cos 45^\circ$, получаем

$$\Sigma V = 4,44r^2 h \text{ [м}^3\text{]}. \quad (9)$$

С учетом того, что $r = d/2 = (D : 3) : 2$ и $h = 0,25d \cos 45^\circ$, запишем

$$h = 0,05892D. \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (9) значения r и h , имеем

$$\Sigma V = 0,01027D^3 \text{ [м}^3\text{]}. \quad (11)$$

Объем раствора в реакторе диаметром D и высотой слоя раствора H составляет

$$Q = 3,14(D^2/4)H = 0,785D^2 H \text{ [м}^3\text{]}. \quad (12)$$

Ориентировочное число оборотов мешалки,

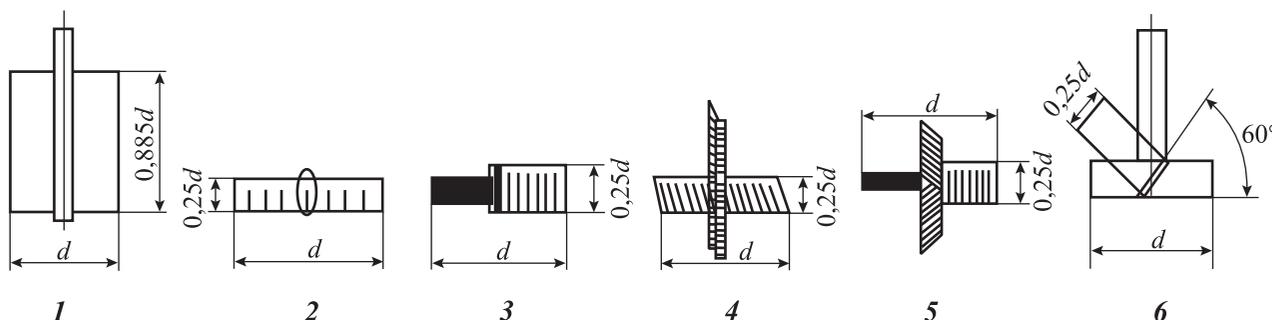


Рис. 2. Соотношения геометрических размеров двух- и четырехлопастных мешалок с различным углом наклона лопастей

при котором произойдет перемешивание раствора, находящегося в реакторе (без учета влияния вязкости растворов), равно

$$n = Q/\Sigma V = 0,785D^2H/(0,01027D^3) = 76,44H/D. \quad (13)$$

Для осаждения ионов As(III) из сернокислых растворов используют гидросульфид натрия Волжского завода «Оргсинтез» (ТУ 2153-296-00204168-2001), имеющего следующие характеристики: плотность при температуре 20 °С — 1,22 г/см³, доля NaHS — не менее 24 мас.%, Na₂S — не более 2 мас.%.
Следовательно, в 100 кг товарного гидросульфида натрия содержится сульфидной серы

$$\Sigma[S^{2-}] = \frac{24 \cdot 32}{56} + \frac{2 \cdot 32}{78} = 13,71 + 0,82 = 14,53 \text{ [кг]},$$

где 32; 56 и 78 — молекулярные массы соответственно S, NaHS и Na₂S.

Объем, занимаемый 100 кг товарного NaHS, равен

$$V_{\text{NaHS}} = 10^5/(1,22 \cdot 10^6) = 0,0819 \text{ [м}^3\text{]}.$$

Поскольку в 0,0819 м³ гидросульфида натрия содержится не менее 14,53 кг сульфидной серы, то в 1 м³ реагента ее количество составляет

$$[S^{2-}] = 14,53 \cdot 1 : 0,0819 = 177,41 \text{ [кг]}.$$

Раствор гидросульфида натрия может быть приготовлен из кристаллического реагента в виде бесцветных кубических кристаллов плотностью 1,79 г/см³ с молекулярной массой 56,06 [15].

Экспериментально установлено [2, 3], что бессероводородный режим образования трисульфида мышьяка осуществляется при соблюдении удельного стехиометрического расхода сульфидной серы на осаждение мышьяка, равного 0,64 кг_{S²⁻}/кг_{As}, удельной скорости дозировки сульфидной серы не более 1,5 кг_{S²⁻}/кг_{As(III)}/ч, до остаточной концентрации мышьяка в растворе не менее 0,03 кг/м³ и гидродинамическом режиме работы реактора в интервале чисел Рейнольдса Re = 600÷6000.

Массу мышьяка в исходном растворе высотой H при диаметре реактора D рассчитываем по уравнению

$$\Sigma As = QC_{As} = 0,785D^2HC_{As}. \quad (14)$$

Масса неосажденного мышьяка при остаточной концентрации 0,03 кг/м³ будет равна

$$As_{\text{ост}} = 0,03Q = 0,785 \cdot 0,03D^2H = 0,02355D^2H \text{ [кг]}, \quad (15)$$

а осажденного в виде As₂S₃:

$$\Delta As = (\Sigma As - As_{\text{ост}}) = 0,785D^2HC_{As} - 0,02355D^2H = 0,02355D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [кг]}. \quad (16)$$

Сульфидной серы на образование трисульфида мышьяка по стехиометрии требуется

$$[S^{2-}] = 0,64\Delta As \text{ [кг]}. \quad (17)$$

Подставляя значение ΔAs из (16), получаем

$$[S^{2-}] = 0,64 \cdot 0,02355D^2H(33,33C_{As} - 1) = 0,01507D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [кг]}. \quad (18)$$

Проведем пересчет массы сульфидной серы на объем товарного гидросульфида натрия исходя из того, что 1 м³ NaHS содержит 177,41 кг сульфидной серы:

$$W_{S^{2-}} = 0,01507D^2H(33,33C_{As} - 1) : 177,41 = 0,0000849D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [м}^3\text{]}. \quad (19)$$

С учетом экспериментально установленной предельной скорости дозировки сульфидной серы, при которой сероводород не выделяется: 1,5 кг_{S²⁻}/кг_{As(III)}/ч, — предельное количество гидросульфида натрия, подаваемого в реакторы различных размеров с различной концентрацией As(III) в обрабатываемом растворе, составит

$$[W_{S^{2-}}]_{\text{max}} = 1,5 \cdot 0,0000849D^2H(33,33C_{As} - 1) = 0,0001274D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [м}^3\text{]}. \quad (20)$$

При известных расходах гидросульфида натрия, скорости его дозировки, геометрических размерах реактора и мешалки рассчитывается мощность электродвигателя привода мешалки [8, 16]:

$$N = K_N \rho n^3 d^5, \quad (21)$$

где K_N — критерий мощности; ρ — плотность раствора в реакторе, равная, например, 1100 кг/м³; n — частота вращения мешалки — допустим, 130 об/мин (2,17 с⁻¹); d — диаметр мешалки, например 1,0 м.

Определим критерий мощности K_N, критерий Рейнольдса и симплекс геометрического подобия (Г). Принимаем диаметр реактора D = 5,5 м, уровень раствора в нем H = 3,3 м. Динамическая вязкость чистой воды равна 1·10⁻³ Н·с/м², а экспе-

риментально определенная вязкость пульпы трисульфида мышьяка, образующегося в процессе дозировки гидросульфида натрия, имеет среднее значение $0,49 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ при температуре $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (вязкость пульпы зависит от концентрации серной кислоты и содержания коллоидов сульфидов металлов As_2S_3 , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , CdS , CuS , образующихся при осаждении трисульфида мышьяка).

Критерий Рейнольдса равен

$$\text{Re} = \rho n d^2 / \mu = 1100 \cdot 2,17 \cdot 1^2 / 0,49 = 4,8 \cdot 10^3. \quad (22)$$

Симплекс геометрического подобия реактора рассчитывается как отношение диаметров реактора и мешалки:

$$\Gamma = D/d = 5,5/1 = 5,5. \quad (23)$$

При этом значениях $\text{Re} = 4,8 \cdot 10^3$ и $\Gamma = 5,5$ критерий мощности для лопастной мешалки равен $K_N = 1,2$ [8, стр. 218].

Тогда

$$N = 1,2 \cdot 1100 \cdot 2,17^3 \cdot 1^5 = 13487,8 \text{ Вт}. \quad (24)$$

Востребованная мощность электропривода, при заданном уровне раствора в реакторе (коэффициент заполнения равен $0,77$), составит

$$N_1 = 0,77 \cdot 13487,8 = 10385,6 \text{ Вт}. \quad (25)$$

Принимая во внимание гидродинамическое сопротивление внутренних деталей (боковые ребра, трубы и др.), учитываемое поправочными коэффициентами $K_1 = 1,05$ и $K_2 = 1$, потери мощности в узле уплотнения ввода вала мешалки ($N_{\text{п}} = 700 \text{ Вт}$), коэффициент полезного действия редуктора ($\eta = 0,94$) и коэффициент запаса ($K_3 = 1,25$), мощность электропривода рассчитывается как

$$N_{\text{дв}} = K_3(K_1 K_2 N_1 + N_{\text{п}}) / \eta = 1,25(1,05 \cdot 1 \cdot 10385,6 + 700) / 0,94 = 15432,02 \text{ Вт}. \quad (26)$$

Заключение

Предложена упрощенная методика расчета реакторов и выбора перемешивающих устройств для осуществления процесса осаждения ионов мышьяка (III) из сернокислых растворов мокрой очистки металлургических газов.

Учтены основные параметры процесса образования трисульфида мышьяка без выделения сероводорода (удельный расход сульфидной серы на 1 кг мышьяка, содержание As(III) в растворе, скорость дозировки гидросульфида натрия в раствор,

гидродинамический режим работы реактора, определяемый его внутренними размерами и характеристиками перемешивающего устройства — числом оборотов двухлопастной мешалки и углом наклона лопастей 45°).

Предложен порядок расчета мощности электродвигателя привода мешалки для перемешивания раствора в реакторе.

Литература

1. Гидросульфид натрия ОАО «Волжский Оргсинтез». ТУ 2153-296-00204168-2001.
2. *Передерий О.Г., Любимов А.С., Смирнов Л.А., Сладков М.С., Халемский А.М., Соколов А.Е.* Внедрение сульфидно-пирролюзитной технологии очистки от мышьяка сточных вод сернокислотного производства // Цвет. металлы. 1982. No. 6. С. 32—35.
3. *Смирнов Л.А., Передерий О.Г., Любимов А.С., Худяков И.Ф.* Комплексная технология обезвреживания мышьяксодержащих промывных вод сернокислотного цеха СУМЗа // Цвет. металлы. 1982. No. 12. С. 83—85.
4. *Курсков С.Н., Чупис В.Н., Расчегав О.Ю.* Способ очистки водных растворов от мышьяка и сопутствующих тяжелых металлов: Пат. 2312820 С1 (РФ). 2010.
5. *Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В.* Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
6. *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004.
7. *Шиврин Г.Н., Падар Т.Г.* Химия мышьяка. Рязань: НП «Голос губернии», 2011.
8. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 5-е изд. (перераб.). М.: Госхимиздат, 1950. С. 216—230.
9. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1977.
10. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.
11. *Кафаров В.В.* Процессы перемешивания в жидких средах. М.; Л.: Госхимиздат, 1949.
12. *Вишневецкий Н.Е.* Расчет пропеллерной мешалки // Хим. машиностроение. 1939. No. 6. С. 9—13.
13. *Касаткин А.Г., Кафаров В.В.* Расчет механических мешалок. М.: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1947. С. 413—418.
14. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Л.: Химия, 1966.
15. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977.

16. Романов П.Г., Павлушенко И.С. Расчет мощности мешалок // Хим. пром-сть. 1947. No. 10. С. 292—297.

References

- Gidrosul'fid natriya [Sodium hydrosulfide] ОАО «Volzhskii Orgsintez». TU 2153-296-00204168-2001.
- Perederii O.G., Lyubimov A.S., Smirnov L.A., Sladkov M.S., Halemskii A.M., Sokolov A.E. Vnedrenie sul'fidno-piroluyuzitnoi tekhnologii ochistki ot mysh'yaka stochnykh vod sernokislotnogo proizvodstva [Application of sulfide-manganous peroxide purification technology of sulfuric acid plant waste water]. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 6. P. 32—35.
- Smirnov L.A., Perederii O.G., Lyubimov A.S., Khudyakov I.F. Kompleksnaya tekhnologiya obezvrezhivaniya mysh'yaksoderzhashchikh promyvnykh vod sernokislotnogo tsekha SUMZa [Complex process of decontamination of arsenic-containing rinse waters used in sulfuric acid treatment at the Central Urals Copper Smelting Plant]. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 12. P. 83—85.
- Kurskov S.N., Chupis V.N., Raschegaev O.Yu. Sposob ochistki vodnykh rastvorov ot mysh'yaka i soputstvuyushchikh tyazhelykh metallov [Method of purification of water solution from arsenic and concomitant non-ferrous metals]; Pat. 2312820 C1 (RF). 2010.
- Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. Mysh'yak v tsvetnoi metallurgii [Arsenic in non-ferrous metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004.
- Kopylov N.I., Kaminskii Yu.D. Mysh'yak [Arsenic]. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2004.
- Shivrin G.N., Padar T.G. Khimiya mysh'yaka [Arsenic chemistry]. Ryazan': Golos gubernii, 2011.
- Kasatkin A.G. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and apparatus for chemical technology]. Moscow: Goskhimizdat, 1950. P. 216—230.
- Sedov L.I. Metody podobiya i razmernosti v mekhanike [Similarity and dimensional methods in mechanics]. Moscow: Nauka, 1977.
- Pleskov Yu.V., Filinovskii V.Yu. Vrashchayushchiysya diskovyi elektrod [Rotating disc electrode]. Moscow: Nauka, 1972.
- Kafarov V.V. Protsessy peremeshivaniya v zhidkikh sredakh [Mixing processes in fluids]. Moscow: Goskhimizdat, 1949.
- Vishnevskii N.E. Raschet propellernoii meshalki [Calculation propeller mixer]. *Khimicheskoe mashinostroenie*. 1939. No. 6. P. 9—13.
- Kasatkin A.G., Kafarov V.V. Raschet mekhanicheskikh meshalok [Calculation of mechanical stirrers]. Moscow: *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1947. P. 413—418.
- Nikol'skii B.P. Spravochnik khimika [Reference chemist]. Leningrad: Khimiya, 1966.
- Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii spravochnik [A brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1977.
- Romanov P.G., Pavlushenko I.S. Raschet moshchnosti meshalok [Calculation of power mixers]. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1947. No. 10. P. 292—297.